

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018656

International filing date: 14 December 2004 (14.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-416516
Filing date: 15 December 2003 (15.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

22.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 1 5 日
Date of Application:

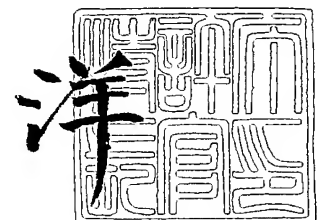
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 1 6 5 1 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 1 6 5 1 6]

出 願 人 日 本 電 気 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 9 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



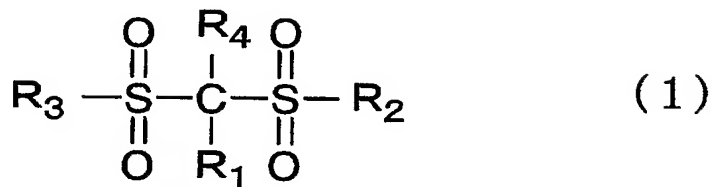
【書類名】 特許願
【整理番号】 33703968
【提出日】 平成15年12月15日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 10/08
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
 【氏名】 宇津木 功二
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
 【氏名】 草地 雄樹
【特許出願人】
 【識別番号】 000004237
 【氏名又は名称】 日本電気株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100123788
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 宮崎 昭夫
 【電話番号】 03-3585-1882
【選任した代理人】
 【識別番号】 100088328
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 金田 暢之
【選任した代理人】
 【識別番号】 100106297
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 伊藤 克博
【選任した代理人】
 【識別番号】 100106138
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石橋 政幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 201087
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0304683

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

非プロトン性溶媒と、少なくとも下記一般式 (1) で示される化合物とを含む二次電池用電解液。

【化 1】



(ここで R₁ 及び R₄ はそれぞれ独立して水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、ハロゲン原子、R₂ 及び R₃ はそれぞれ独立して置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のフェノキシ基、置換又は無置換のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、あるいは置換又は無置換のアミノ基である。)

【請求項 2】

前記二次電池用電解液が、更に電解質塩としてのリチウム塩を含むことを特徴とする請求項 1 記載の二次電池用電解液。

【請求項 3】

前記二次電池用電解液が、更に 1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、スルホラン、アルカンスルホン酸無水物、環状ジスルホン酸エステル化合物、γ-スルトン化合物及びスルホレン化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の二次電池用電解液。

【請求項 4】

前記二次電池用電解液が、更にビニレンカーボネート及びその誘導体の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電解液。

【請求項 5】

前記非プロトン性溶媒が、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、γ-ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類及びこれらのフッ化誘導体からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の有機溶媒であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電解液。

【請求項 6】

前記リチウム塩が、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiClO₄、LiAlCl₄、LiN(C_kF_{2k+1}SO₂)₂ 及び LiN(C_kF_{2k+1}SO₂)(C_mF_{2m+1}SO₂) (k, m はそれぞれ 1 又は 2) からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のリチウム塩であることを特徴とする請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電解液。

【請求項 7】

正極と、負極と、二次電池用電解液とを備えた二次電池において、該二次電池用電解液が請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電解液であることを特徴とする二次電池。

【請求項 8】

前記正極が、リチウムを吸蔵、放出できるリチウム含有複合酸化物を有することを特徴とする請求項 7 に記載の二次電池。

【請求項 9】

前記負極が、リチウムを吸蔵、放出できる負極活物質としてリチウム金属又はリチウムと合金を形成することができる金属材料を有することを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の二次電池。

【請求項 10】

前記負極が、負極活物質として炭素を有することを特徴とする請求項 7 ~ 9 のいずれか

1 項に記載の二次電池。

【請求項 1 1】

前記炭素が黒鉛であることを特徴とする請求項 1 0 に記載の二次電池。

【請求項 1 2】

前記炭素が非晶質炭素であることを特徴とする請求項 1 0 に記載の二次電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池用電解液およびそれを用いた二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

負極に炭素材料、酸化物、リチウム合金またはリチウム金属を用い、正極にリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いた非水電解液リチウムイオンまたはリチウム二次電池は、高いエネルギー密度を実現できることから携帯電話、ノートパソコン用などの電源として注目されている。この二次電池においては、一般的に電極の表面には表面膜または保護膜またはSEIまたは皮膜と呼ばれる膜が生成することが知られている。この表面膜は、充放電効率、サイクル寿命、安全性に大きな影響を及ぼすことから電極の高性能化には表面膜の制御が不可欠であることが知られている。つまり負極材料として炭素材料、酸化物材料を用いたときその不可逆容量の低減が必要であり、リチウム金属、合金負極においては充放電効率の低下とデンドライト生成による安全性の問題を解決する必要がある。

【0003】

これらの課題を解決する手法として様々な手法が提案されてきている。例えば、リチウム金属またはリチウム合金の表面に、化学反応を利用してフッ化リチウム等からなる皮膜層を設けることによってデンドライトの生成を抑制することが提案されている。

【0004】

特許文献1には、フッ化水素酸を含有する電解液にリチウム負極を曝し、負極をフッ化水素酸と反応させることによりその表面をフッ化リチウムの膜で覆う技術が開示されている。フッ化水素酸は、 LiPF_6 および微量の水の反応により生成する。一方、リチウム負極表面には、空気中での自然酸化により水酸化リチウムや酸化リチウムの表面膜が形成されている。これらが反応することにより、負極表面にフッ化リチウムの表面膜が生成するのである。しかしながら、このフッ化リチウム膜は、電極界面と液との反応を利用して形成されるものであり、副反応成分が表面膜中に混入しやすく、均一な膜が得られにくい場合があった。また、水酸化リチウムや酸化リチウムの表面膜が均一に形成されていない場合や一部リチウムがむきだしになっている部分が存在する場合もあり、これらの場合には均一な薄膜の形成ができないばかりか、水やフッ化水素等とリチウムが反応することによる安全性の問題が生じていた。また、反応が不十分であった場合には、フッ化物以外の不要な化合物成分が残り、イオン伝導性の低下を招く等の悪影響が考えられる。更に、このような界面での化学反応を利用してフッ化物層を形成する方法では、利用できるフッ化物や電解液の選択幅が限定され、安定な表面膜を歩留まり良く形成することが困難な場合があった。

【0005】

特許文献2では、アルゴンとフッ化水素の混合ガスとアルミニウムーリチウム合金とを反応させ、負極表面にフッ化リチウムの表面膜を得ている。しかしながら、リチウム金属表面にあらかじめ表面膜が存在する場合、特に複数種の化合物が存在する場合には反応が不均一になり易く、フッ化リチウムの膜を均一に形成することが困難な場合があった。この場合、十分なサイクル特性を有するリチウム二次電池を得ることが困難となる。

【0006】

特許文献3には、均一な結晶構造すなわち(100)結晶面が優先的に配向しているリチウムシートの表面に、岩塩型結晶構造を持つ物質を主成分とする表面皮膜構造を形成する技術が開示されている。こうすることにより、均一な析出溶解反応すなわち電池の充放電を行うことができ、リチウム金属のデンドライト析出を抑え、電池のサイクル寿命が向上できるとされている。表面膜に用いる物質としては、リチウムのハロゲン化物を有していることが好ましく、 LiCl 、 LiBr 及び LiI からなる群より選ばれた少なくとも一種と、 LiF との固溶体を用いることが好ましいと述べられている。具体的には、 Li

C1、LiBr及びLiIからなる群より選ばれた少なくとも一種と、LiFとの固溶体皮膜を形成するために、押圧処理（圧延）により作成した（100）結晶面が優先的に配向しているリチウムシートを、塩素分子もしくは塩素イオン、臭素分子もしくは臭素イオン、ヨウ素分子もしくはヨウ素イオンのうち少なくとも一種とフッ素分子もしくはフッ素イオンを含有している電解液に浸すことにより非水電解質電池用負極を作成している。この技術の場合、圧延のリチウム金属シートを用いており、リチウムシートが大気中に曝され易いため表面に水分などに由来する皮膜が形成され易く、活性点の存在が不均一となり、目的とした安定な表面膜を作ることが困難な場合があり、この場合、デントライトの抑制効果は必ずしも十分に得られなかった。

【0007】

また、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る黒鉛やハードカーボン等の炭素材料を負極として用いた場合、容量および充放電効率の向上に係る技術が報告されている。

【0008】

特許文献4では、アルミニウムで炭素材料を被覆した負極が提案されている。これにより、リチウムイオンと溶媒和した溶媒分子の炭素表面での還元分解が抑制され、サイクル寿命の劣化を抑えられるとされている。ただし、アルミニウムが微量の水と反応してしまうため、サイクルを繰り返すと急速に容量が低下する場合があった。

【0009】

また、特許文献5では、炭素材料の表面にリチウムイオン伝導性固体電解質の薄膜を被覆した負極が提示されている。これにより、炭素材料を使用した際に生じる溶媒の分解を抑制し、特に炭酸プロピレンを使用できるリチウムイオン二次電池を提供できるとしている。しかしながら、リチウムイオンの挿入、脱離時の応力変化により固体電解質中に生じるクラックが特性劣化を導く場合があった。また、固体電解質の結晶欠陥等の不均一性により、負極表面において均一な反応が得られずサイクル寿命の劣化につながる場合があった。

【0010】

また、特許文献6では、負極がグラファイトを含む材料からなり、電解液として環状カーボネート及び鎖状カーボネートを主成分とし、且つ前記電解液中に0.1質量%以上4質量%以下の環状スルホン酸エステルである1,3-プロパンスルホン及び／又は1,4-ブタンスルホンを含んだ二次電池が開示されている。ここで、1,3-プロパンスルホンや1,4-ブタンスルホンは、炭素材料表面での不動態皮膜形成に寄与し、天然黒鉛や人造黒鉛などの活性で高結晶化した炭素材料を不動態皮膜で被覆し、電池の正常な反応を損なうことなく電解液の分解を抑制する効果を有するものと考えられている。環状ジスルホン酸エステルの他に特許文献7及び8では鎖状のジスルホン酸エステルを用いても同様な効果が得られると報告されている。しかしながら、特許文献6の環状スルホン酸エステル、または特許文献7及び特許文献8の鎖状のジスルホン酸エステルは負極上での皮膜形成が主に起こり、例えば正極上に皮膜を形成することが困難な場合があった。

【0011】

特許文献9では芳香族化合物を電解液溶媒に添加することによって、電解液溶媒の酸化を防ぐことで二次電池の長期にわたる充放電を繰り返した際の容量劣化を抑制している。これは、前記芳香族化合物を優先的に酸化分解させることにより、溶媒の分解を防ぐ技術である。しかしながら、この添加剤を用いた場合、正極表面が被覆されないためにサイクル特性の改善効果は十分とはいえない場合があった。特許文献10では電解液中に窒素含有不飽和環状化合物を添加することによって高電圧正極を用いた場合のサイクル特性を向上させる技術が記載されている。しかしながら窒素含有不飽和環状化合物は負極の充放電効率を向上させるものの、正極の充放電効率を向上させるものではなかった。

【0012】

一方、非特許文献1及び2にはジスルホン化合物の製法が開示されている。また、特許文献11には環式ジスルホン酸エステルの合成の副生成物としてジスルホン化合物が得られると記載されている。

- 【特許文献1】特開平7-302617号公報
【特許文献2】特開平8-250108号公報
【特許文献3】特開平11-288706号公報
【特許文献4】特開平5-234583号公報
【特許文献5】特開平5-275077号公報
【特許文献6】特開2000-3724号公報
【特許文献7】特開2000-133304号公報
【特許文献8】米国特許公報: US-6436582B1
【特許文献9】特開2003-7334号公報
【特許文献10】特開2003-115324号公報
【非特許文献1】J. Am. Pham. Assoc., 第126巻, 第485-493頁、1937年
【非特許文献2】G. Schroeter, Lieb, Ann, Der Chemie, 第418巻, 第161-257頁、1919年
【特許文献11】特公平5-44946号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上記従来技術は、次のような共通する課題を有していた。
電極表面に生成する表面膜は、その性質によって充放電効率、サイクル寿命、安全性に深く関わっているが、その膜の制御を長期にわたって行える手法はまだ存在していない。例えば、リチウムやその合金からなる層の上にリチウムハロゲン化物またはガラス状酸化物からなる表面膜を形成した場合、初期使用時にはデントライトの抑制効果が一定程度得られるものの、繰り返し使用していると、表面膜が劣化して保護膜としての機能が低下する場合があった。これは、リチウムやその合金からなる層は、リチウムを吸蔵・放出することにより体積変化する一方、その上部に位置するリチウムハロゲン化物等からなる被膜は体積変化がほとんどないため、これらの層およびこれらの界面に内部応力が発生することが原因と考えられる。このような内部応力が発生することにより、特にリチウムハロゲン化物等からなる表面膜の一部が破損し、デンドライトの抑制機能が低下するものと考えられる。

【0014】

黒鉛等の炭素材料を負極に用いた場合、溶媒分子またはアニオンの分解による電荷が不可逆容量成分として現れ、初回充放電効率の低下を導く場合があった。また、このとき生じた膜の組成、結晶状態、安定性等がその後の効率、サイクル寿命に大きな影響を及ぼす。

正極にリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いた4.5V以上の高電圧の二次電池の場合には、正極上で溶媒分子の分解などが生じ、サイクル寿命の低下が生じる場合があった。このように、二次電池用電極に皮膜を形成して、充放電効率、サイクル寿命の改善などを図った研究が行われているが、一般的には未だ十分な電池特性が得られていない。

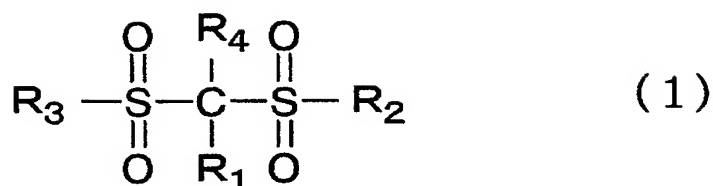
【課題を解決するための手段】

【0015】

上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。すなわち、本発明は非プロトン性溶媒と、少なくとも下記一般式(1)で示される化合物とを含む二次電池用電解液。

【0016】

【化2】



(ここでR₁及びR₄はそれぞれ独立して水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、ハロゲン原子、R₂及びR₃はそれぞれ独立して置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のフェノキシ基、置換又は無置換のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、あるいは置換又は無置換のアミノ基である。)に関する。

【0017】

本発明の二次電池用電解液は更に電解質塩としてのリチウム塩を含むことが好ましい。本発明の二次電池用電解液は更に、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、スルホラン、アルカンスルホン酸無水物、環状ジスルホン酸エステル化合物、γ-スルトン化合物及びスルホレン化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種を含むことが好ましい。

本発明の二次電池用電解液は更に、ビニレンカーボネート及びその誘導体の少なくとも一種を含むことが好ましい。

【0018】

本発明の二次電池用電解液は更に、前記非プロトン性溶媒が、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、γ-ラクトン類、環状エーテル類、鎖状エーテル類及びこれらのフッ化誘導体からなる群より選ばれた少なくとも一種の有機溶媒であることが好ましい。

本発明の二次電池用電解液は更に、前記リチウム塩が、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiClO₄、LiAlCl₄、LiN(C_kF_{2k+1}SO₂)₂及びLiN(C_kF_{2k+1}SO₂)(C_mF_{2m+1}SO₂)(k, mはそれぞれ1又は2)からなる群より選ばれた少なくとも一種のリチウム塩であることが好ましい。

【0019】

本発明は正極と、負極と、二次電池用電解液とを備えた二次電池において、該二次電池用電解液が前記二次電池用電解液であることを特徴とする二次電池に関する。

本発明の二次電池は更に、前記正極が、リチウムを吸蔵、放出できるリチウム含有複合酸化物を有することが好ましい。

本発明の二次電池は更に、前記負極が、リチウムを吸蔵、放出できる負極活物質としてリチウム金属又はリチウムと合金を形成することができ金属材料を有することが好ましい。

本発明の二次電池は更に、前記負極が、負極活物質として炭素を有することが好ましい。

本発明の二次電池は更に、前記炭素が黒鉛であることが好ましい。

本発明の二次電池は更に、前記炭素が非晶質炭素であることが好ましい。

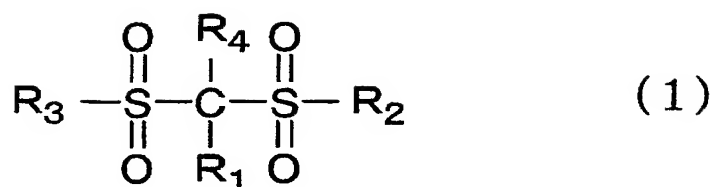
【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、非プロトン性溶媒に一般式(1)のジスルホン化合物が含まれる二次電池用電解液、あるいはこの電解液に更に前記とは別なスルホン化合物あるいはビニレンカーボネートとが含まれる二次電池用電解液を用いることにより、優れたエネルギー密度、起電力等の特性を有するとともに、サイクル寿命、安全性に優れたリチウム二次電池を得ることができる。

【0021】

【化 3】



(ここでR₁及びR₄はそれぞれ独立して水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、ハロゲン原子、R₂及びR₃はそれぞれ独立して置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のフェノキシ基、置換又は無置換のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、あるいは置換又は無置換のアミノ基である。)

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

図1に本発明に係る電池の一例について概略構造を示す。正極集電体11と、リチウムイオンを吸蔵、放出し得る酸化物またはイオウ化合物、導電性高分子、安定化ラジカル化合物のいずれかまたはこれらの混合物からなる正極活物質を含有する層12と、リチウムイオンを吸蔵、放出する炭素材料または酸化物、リチウムと合金を形成する金属、リチウム金属自身のいずれかもしくはこれらの混合物からなる負極活物質を含有する層13と、負極集電体14と、電解液15、およびこれを含む多孔質セパレータ16から構成されている。ここで、一般式(1)で表されるビニルジスルホン化合物は電解質としてリチウム塩を含んでいる電解液15に含まれる。

【0023】

正極集電体としてはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金などを用いることができる。負極集電体としては銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金を用いることができる。

【0024】

非プロトン性溶媒としては、プロピレンカーボネート(以下、PCと略記。)、エチレンカーボネート(以下、ECと略記。)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(以下、DECと略記。)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジプロピルカーボネート(DPC)等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、γ-ブチロラクトン等のγ-ラクトン類、1,2-エトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンスルホン、アニソール、N-メチルピロリドン、フッ素化カルボン酸エステルなどの非プロトン性有機溶媒を一種又は二種以上を混合して使用することができる。

【0025】

電解液中にビニレンカーボネート及びその誘導体の少なくとも1種を添加又は混合することで更にサイクル特性の改善を図ることができる。これらの物質は単独で又は複数種を組み合わせて用いることができる。前記ビニレンカーボネート又はその誘導体を添加剤として使用する場合には、電解液中に0.01~10質量%含ませることで効果が得られる。また、液体の溶媒として用いる場合には1~5質量%含ませることで効果が得られる。

【0026】

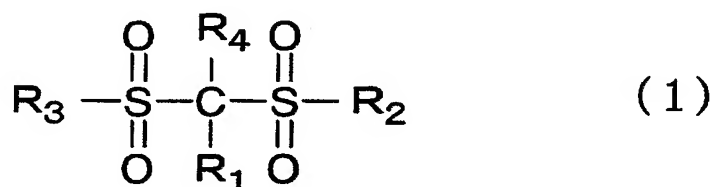
電解液にはリチウム塩を含むことができる。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_k\text{F}_{2k+1}\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{C}_k\text{F}_{2k+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (k, m は独立して 1 あるいは 2) からなる群より選ばれた少なくとも 1 種が好ましい。この中でも特に LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましい。これらのリチウム塩を含むことで高エネルギー密度を達成することができる。

【0027】

本発明の電解液は、下記一般式 (1) で表される化合物を含むことに特徴がある。この化合物は単独で用いても種類の異なる複数種を用いても良い。

【0028】

【化 4】



(ここで R_1 及び R_4 はそれぞれ独立して水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルコキシ基、ハロゲン原子、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立して置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のフェノキシ基、置換又は無置換のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、あるいは置換又は無置換のアミノ基である。)

$\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ がアルキル基、アルコキシ基のとき、その炭素数は 1 ～ 4 であることが好ましい。炭素数が 1 ～ 4 であることによってよりサイクル寿命、安全性に優れたリチウム二次電池とすることができる。また、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ が置換アルキル基、置換アルコキシ基のときの置換基としては、ハロゲン原子、水酸基を用いることができる。置換基がハロゲン原子、水酸基であることによって、起電力が向上し安定して使用可能な二次電池とすることができる。

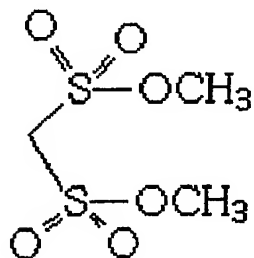
【0029】

下記に一般式 (1) の化合物の代表例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0030】

【化 5】

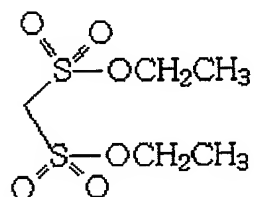
化合物 No. 1



【0031】

【化6】

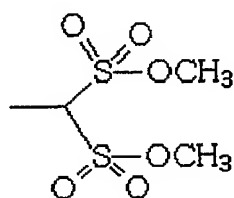
化合物No. 2



【0032】

【化7】

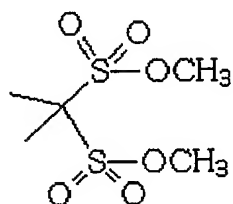
化合物No. 3



【0033】

【化8】

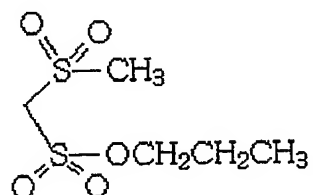
化合物No. 4



【0034】

【化9】

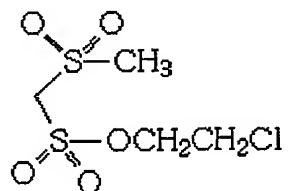
化合物No. 5



【0035】

【化10】

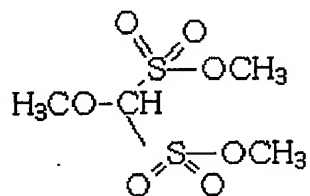
化合物No. 6



【0036】

【化11】

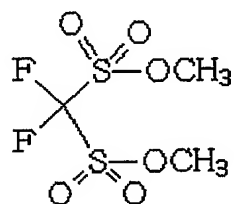
化合物No. 7



【0037】

【化12】

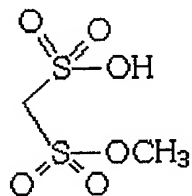
化合物No. 8



【0038】

【化13】

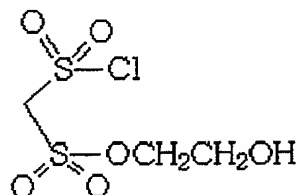
化合物No. 9



【0039】

【化14】

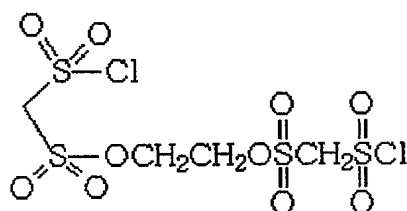
化合物No. 10



【0040】

【化15】

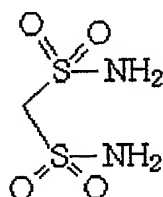
化合物No. 11



【0041】

【化16】

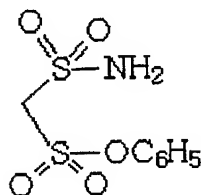
化合物No. 12



【0042】

【化17】

化合物No. 13



これらの物質を電解液中に含むことによって、より優れたエネルギー密度、起電力を有する二次電池とすることができる。前記一般式(1)で表される化合物は、例えば非特許文献1、2、特許文献11に記載の方法で製造することができる。

【0043】

前記の一般式(1)で表される化合物は、電解液中に0.01から10質量%含まれることが好ましい。0.01質量%未満では電極表面での皮膜形成に十分効果がない。10質量%を越えると溶解しないだけでなく電解液の粘性を大きくするために好ましくない。

本発明においてより好ましくは、0.1～5質量%の範囲で添加すると十分な皮膜効果が得られる。

【0044】

電解液は更に1,3-プロパンスルホン、1,4-ブタンスルホン、スルホラン、アルカンスルホン酸無水物、環状ジスルホン酸エステル化合物、 γ -スルホン化合物及びスルホレン化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種を有することが好ましい。これらの物質は負極表面での不働態皮膜形成に寄与し、負極表面を不働態皮膜で被覆し電池の正常な反応を損なうことなく電解液の分解を抑制する効果を有するものと考えられる。これらの物質の電解液中の含量は0.1～4質量%が好ましい。

【0045】

負極活物質はリチウム金属、リチウム合金または炭素材料や酸化物等のリチウムを吸蔵、放出できる材料により構成されている。

この炭素材料としては、リチウムを吸蔵する黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンなど、あるいはこれらの複合物を用いることができる。

【0046】

また、酸化物としては、酸化シリコン、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化リチウム、リン酸、ホウ酸のいずれか、あるいはこれらの複合物を用いてもよく、特に酸化シリコンを含むことが好ましい。構造としてはアモルファス状態であることが好ましい。これは、酸化シリコンが安定で他の化合物との反応を引き起こさないため、またアモルファス構造が結晶粒界、欠陥といった不均一性に起因する劣化を導かないためである。負極活物質を有する層の成膜方法としては、蒸着法、CVD法、スパッタリング法などの方法を用いることができる。

【0047】

リチウム合金とは、リチウムおよびリチウムと合金形成可能な金属により構成される。例えばAl、Si、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Te、Zn、Laなどの金属とリチウムとの2元または3元以上の合金により構成される。リチウム金属乃至リチウム合金としては、特にアモルファス状合金が好ましい。これは、アモルファス構造により結晶粒界、欠陥といった不均一性に起因する劣化が起きにくいからである。

【0048】

リチウム金属またはリチウム合金は、融液冷却方式、液体急冷方式、アトマイズ方式、真空蒸着方式、スパッタリング方式、プラズマCVD方式、光CVD方式、熱CVD方式、ゾルーゲル方式、などの適宜な方式で形成することができる。負極活物質としてこれらの物質を用いることによって、高エネルギー密度を有する二次電池とすることができる。

【0049】

本発明において、正極活物質としては、 $\text{Li}_b\text{Z}\text{O}_2$ （ただしZは、少なくとも1種の遷移金属を表す。）である複合酸化物、例えば、 Li_bCoO_2 、 Li_bNiO_2 、 $\text{Li}_b\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_bMnO_3 、 $\text{Li}_b\text{Ni}_d\text{Cr}_{1-d}\text{O}_2$ （ここで、 $0 < b < 1$ 、 $0 < d < 1$ である。）または有機イオウ化合物、導電性高分子、有機ラジカル化合物などを用いることができる。また、金属リチウム対極電位で4.5V以上にプラトーを有するリチウム含有複合酸化物を用いることもできる。リチウム含有複合酸化物としては、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物、オリビン型リチウム含有複合酸化物、逆スピネル型リチウム含有複合酸化物等が例示される。リチウム含有複合酸化物は、例えば一般式 $\text{Li}_a(\text{A}_x\text{M}_{n2-x})\text{O}_4$ （ここで、 $0 < x < 2$ 、 $0 < a < 1.2$ である。Aは、Ni、Co、Fe、Ti、CrおよびCuよりなる群から選ばれた少なくとも一種である。）で表される化合物とすることができる。正極活物質としてこれらの物質を用いることによって、高エネルギー密度を有する二次電池とすることができる。

【0050】

本発明における正極は、これらの活物質を、カーボンブラック等の導電性物質、ポリビ

ニリデンフルオライド (P V D F) 等の結着剤とともに N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 等の溶剤中に分散混練し、これをアルミニウム箔等の基体上に塗布するなどの方法により得ることができる。

【0051】

本発明に係るリチウム二次電池は、乾燥空気または不活性ガス雰囲気において、負極および正極を、セパレーターを介して積層、あるいは積層したものを捲回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可撓性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。なお、セパレーターとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムが用いられる。

【0052】

本発明に係る二次電池の形状としては、特に制限はないが、例えば、円筒型、角型、コイン型、ラミネート型などがあげられる。

【実施例】

【0053】

(実施例 1)

(電池の作製)

正極集電体 11 に厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔、正極 12 中の正極活物質に LiMn_2O_4 、負極 13 に負極集電体 14 の厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔上に蒸着した厚さ $20\mu\text{m}$ のリチウム金属、電解質溶液 15 は、溶媒として EC と DEC 混合溶媒 (体積比: $30/70$) を用い、この溶媒中に 1mol/L の LiPF_6 を溶解させた。添加剤として、 0.5 質量% の化合物 No. 1 を加え溶解した。そして、負極と正極とをポリエチレンからなるセパレーター 16 を介して積層し、コイン型二次電池を作製した。

【0054】

(充放電サイクル試験)

温度 20°C において、充電レート 0.05C 、放電レート 0.1C 、充電終止電圧 4.2V 、放電終止電圧 3.0V 、リチウム金属負極の利用率 (放電深度) は 33% とした。容量維持率 (%) は 100 サイクル後の放電容量 (mAh) を、 10 サイクル目の放電容量 (mAh) で割った値である。サイクル試験で得られた結果を下記表 1 に示す。

【0055】

(実施例 2)

実施例 1 に示した添加剤の代わりに、化合物 No. 3 を用いて電池を構成した。これ以外は、実施例 1 と同様にして電池を作製し評価した。実施例 1 と同様にサイクル特性を調べた結果を表 1 に示す。

【0056】

(比較例 1)

電解液中に、式 (1) で表される化合物を添加しないこと以外、実施例 1 と同様の電池を作製し、実施例 1 と同様にサイクル特性を調べた。結果を表 1 に示す。

【0057】

実施例 1 および 2 における容量維持率は、比較例 1 のそれよりも大きく上回っている。これは、負極表面と電解質との界面に存在する表面膜の安定化と、その膜の高いイオン伝導性によって、不可逆反応が抑制されたためなどと考えられる。

【0058】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
負極活物質	Li 金属	Li 金属	Li 金属
添加剤	化合物 No. 1	化合物 No. 3	なし
容量維持率 100 サイクル (%)	87.6	86.8	45.7

(実施例 3)

負極活物質として黒鉛材料で構成すること以外、実施例 1 と同様の電池を作製し、実施例 1 と同様にサイクル特性（但し 300 サイクルまで測定した）を調べた結果を表 2 に示す。本実施例に示した電池について、サイクル後の負極表面を X 線光電子分光法（XPS）とエネルギー分散型 X 線分析（EDX）を用いて調べたところ、LiF、LiCO₃ の存在が示された。また、XPS 分析で硫黄スペクトルのピーク分割を行った結果、164 eV 付近にピークを有する物質が存在することを確認した。添加剤の入っていない系や他の添加剤を用いた系では 164 eV 付近にピークを有する物質は存在しておらず、本発明のジスルホン化合物特有の皮膜が形成されたものと考えられる。

【0059】

(実施例 4)

電解質溶媒を EC と DEC 混合溶媒（体積比：30/70）に代えて PC と EC と DEC 混合溶媒（体積比：20/20/60）を用い、負極活物質として非晶質炭素を用いること以外、実施例 1 と同様に電池を作製し、実施例 1 と同様にサイクル特性（但し 300 サイクルまで測定した）を調べた結果を表 2 に示す。本実施例に示した電池について、サイクル後の負極表面を X 線光電子分光法（XPS）とエネルギー分散型 X 線分析（EDX）を用いて調べたところ、LiF、LiCO₃ などの存在が示された。また、XPS 分析で硫黄スペクトルのピーク分割を行った結果、164 eV 付近にピークを有する物質が存在することを確認した。添加剤の入っていない系や他の添加剤を用いた系では 164 eV 付近にピークを有する物質は存在しておらず、本発明のジスルホン化合物特有の皮膜が形成されたものと考えられる。

【0060】

(比較例 2)

添加剤を加えないこと以外は実施例 3 と同様にして比較例 3 の電池を作製した。当該電池について実施例 1 と同様の評価を行った。

【0061】

(比較例 3)

添加剤を加えないこと以外は実施例 4 と同様にして比較例 3 の電池を作製した。当該電池について実施例 1 と同様の評価を行った。

表 2 に実施例 3 及び 4 並びに比較例 2 及び 3 の結果を示した。添加剤として一般式 (1) で示される化合物を用いた実施例の場合には、比較例と比べてサイクル時における容量維持率が高いことがわかる。この結果から、黒鉛、非晶質炭素のいずれかを負極活物質として用いた場合にも、実施例 1 と同様の効果があった。

【0062】

【表 2】

	実施例 3	実施例 4	比較例 2	比較例 3
負極活物質	黒鉛	非晶質炭素	黒鉛	非晶質炭素
添加剤	化合物 No. 1	化合物 No. 1	なし	なし
電解質溶剤	EC/DEC	PC/EC/DEC	EC/DEC	PC/EC/DEC
容量維持率 300 サイクル (%)	89.8	88.1	81.8	79.9

(実施例 5)

(電池の作製)

本実施例の電池の作製について説明する。正極集電体に厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔、正極中の正極活物質に LiMn_2O_4 、負極活物質として負極集電体の厚さ $10\ \mu\text{m}$ の銅箔上に負極活物質として蒸着した厚さ $20\ \mu\text{m}$ のリチウム金属を用い、電解質溶液は溶媒として EC と DEC 混合溶媒 (体積比: $30/70$) を用い、支持電解質として 1mol/L の LiPF_6 を用いた。添加剤として、電解液中に 0.5 質量% の割合で化合物 No. 1 を用いた。さらに、 $1, 3$ -プロパンスルトン (以下、 $1, 3$ -PS と略記) を電解液中に 1 質量% 含ませ、本実施例 6 の電解液を作製した。そして、負極と正極とをポリエチレンからなるセパレーターを介して積層し、二次電池を作製した。

【0063】

(充放電サイクル試験)

実施例 1 に記載の方法と同様にして測定を実施した。得られた結果を下記表 3 に示す。

【0064】

(実施例 6)

実施例 4 の電解液に 1 質量% の $1, 3$ -PS を加える以外は、実施例 4 と同様にして電池を作製し評価した。実施例 4 と同様にサイクル特性を調べた結果を表 3 に示す。

【0065】

実施例 5 および実施例 6 におけるサイクル試験後の容量維持率は、それぞれ実施例 1 あるいは実施例 4 に比較して上回っている。これは、 $1, 3$ -PS の添加により電極表面と電解質との界面に存在する皮膜の安定化と、その膜の高いイオン伝導性によって、不可逆反応が抑制されたためと考えられる。

【0066】

【表 3】

	実施例 5	実施例 1	実施例 6	実施例 4
負極活物質	Li 金属	Li 金属	非晶質炭素	非晶質炭素
添加剤	化合物 No. 1	化合物 No. 1	化合物 No. 1	化合物 No. 1
電解質溶剤	EC/DEC	EC/DEC	PC/EC/DEC	PC/EC/DEC
スルホン化合物	1% $1, 3$ -PS	なし	1% $1, 3$ -PS	なし
容量維持率 100 サイクル (%)	90.2	87.6	—	—
容量維持率 300 サイクル (%)	—	—	90.6	88.1

(実施例 7)

本実施例では化合物 No. 1 の添加物、 $1, 3$ -PS、更にビニレンカーボネート (V

C) を含有させた電解液を適用する。正極集電体に厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔、正極中の正極活物質に LiMn_2O_4 、負極中の負極活物質に非晶質炭素、負極集電体の厚さ $10\ \mu\text{m}$ の銅箔上に蒸着した厚さ $20\ \mu\text{m}$ のリチウム金属、電解質溶液は、溶媒として PC と EC と DEC 混合溶媒 (体積比: $20/20/60$) を用い、この溶媒中に 1mol L^{-1} の LiPF_6 を溶解させた。添加剤として、化合物 No. 1 の添加物を電解液全体に対し 0.5 質量% 加えた。次に $1, 3\text{-PS}$ と VC を電解液中にそれぞれ 1 質量% 加え、本実施例の電解液を作製した。そして、負極と正極とをポリエチレンからなるセパレーターを介して積層し、二次電池を作製した。

【0067】

(充放電サイクル試験)

実施例 1 に記載の方法と同様にして測定を実施した。得られた結果を下記表 4 に示す。

【0068】

実施例 7 に示した電池は、実施例 5 比較して、サイクル試験後の容量維持率が更に向上していること、すなわち一般式 (1) で表される化合物と一般式 (1) とは異なるスルホン化合物とが含まれる電解液に VC を更に添加することでサイクル特性が改善していることが確認された。

【0069】

【表 4】

	実施例 7	実施例 6
負極活物質	非晶質炭素	非晶質炭素
添加剤	化合物 No. 1	化合物 No. 1
電解質溶剤	PC/EC/DEC	PC/EC/DEC
スルホン化合物	$1\% 1, 3\text{-PS}$	$1\% 1, 3\text{-PS}$
VC 誘導体	$1\% \text{VC}$	なし
容量維持率 300 サイクル (%)	90.9	90.6

(実施例 8 ~ 10)

添加剤である No. 1 化合物の濃度を変える以外は実施例 4 と全く同様にして電池を作製、評価した。実施例 4 と同様にサイクル特性を調べた結果を表 5 に示す。

表 5 から式 (1) で表される化合物濃度 $0.1 \sim 5$ 質量% で効果があることがわ分かる。

【0070】

【表 5】

	実施例 4	実施例 8	実施例 9	実施例 10
負極活物質	非晶質炭素	非晶質炭素	非晶質炭素	非晶質炭素
化合物 No. 1 の濃度 (質量%)	0.5	1.0	5	0.1
電解質溶剤	PC/EC/DEC	PC/EC/DEC	PC/EC/DEC	PC/EC/DEC
容量維持率 300 サイクル (%)	88.1	90.2	89.1	86.1

(実施例 11)

本実施例では、一般式 (1) に示す添加剤として化合物 No. 3 を用い、正極活物質として 4.5V 以上の電圧を得ることが出来る複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$) を用いる以外、実施例 7 と同様の電池を作成し実験を行った。

【0071】

実施例 11 に示した電池は、比較例 4 と比較して、サイクル試験後の容量維持率が向上

していること、すなわち正極活物質として4.5V以上の電圧を得ることが出来る複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.35}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_4$) を用いた場合、一般式(1)で表される化合物が含まれる電解液用いることでサイクル特性が改善していることが確認された。正極表面のXPS分析で硫黄スペクトルのピーク分割を行った結果、164eV付近にピークを有する物質が存在することを確認した。化合物No. 3の入っていない比較例4では確認されなかったもので、本発明のジスルホン特有の皮膜が正極上に形成されたと考えられる。

【0072】

(比較例4)

実施例11において、化合物No. 3の添加剤を入れない以外は、実施例11と同様の実験を行った。

実施例11及び比較例4の結果を表6に示す。

【0073】

【表6】

	実施例11	比較例4
負極活物質	非晶質炭素	非晶質炭素
一般式(1) の添加剤	化合物No. 3	なし
電解質溶剤	PC/EC/DEC	PC/EC/DEC
容量維持率 300サイクル (%)	85.3	45.6

【図面の簡単な説明】

【0074】

【図1】本発明に係る二次電池の概略構成図である。

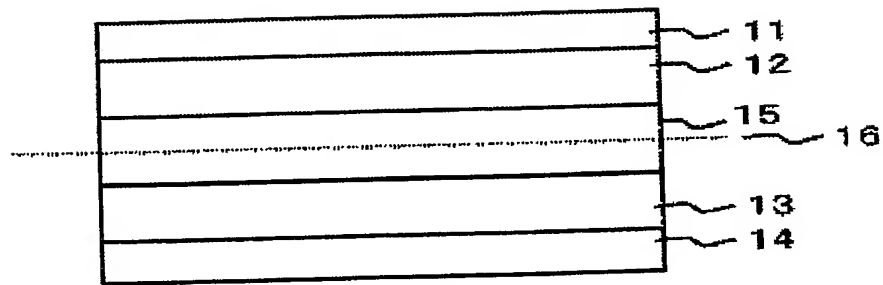
【符号の説明】

【0075】

- 11 正極集電体
- 12 正極活物質を含有する層
- 13 負極活物質を含有する層
- 14 負極集電体
- 15 非水電解質溶液
- 16 多孔質セパレータ

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れたエネルギー密度、起電力等の特性を有するとともに、サイクル寿命、安全性に優れたリチウム二次電池を得ること。

【解決手段】 非プロトン性溶媒にジスルホン酸化合物を含んだ二次電池用電解液、あるいはこの電解液に更にスルホン化合物あるいはビニレンカーボネートが含まれる二次電池用電解液を用いる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 4 1 6 5 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 2 3 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 9 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目 7 番 1 号
氏 名	日本電気株式会社